許

昭52—14277

1 Int.Cl2 C 08 G 59/68// G 03 F 7/02

識別記号 **100日本分類** 26(5) K 21

庁内整理番号 6714 - 45116 A 415 7265 - 27

❷公告 昭和52年(1977) 4 月 20日

発明の数

(全 9 頁)

1

図硬化可能な組成物

21)特 願 昭50-52110

@出 願 昭50(1975)5月1日

公 昭50-151996

43昭50(1975)12月6日

優先権主張 201974年5月2日30アメリカ 国到466375

ジエームス・ヴインセント・クリ 79発 明 者 ベロ

> アメリカ合衆国ニユーヨーク州エ ルノラ・カールトン・ロード・ア ール・デイ 1

勿出 顧 - 人 - ゼネラル・エレクトリツク・カン パニイ

> アメリカ合衆国12305ニユー ヨーク州スケネクタデイ・リバー ロード1

邳代 理 人 弁理士 生招徳二

の特許請求の範囲

1 (A)重合によって一層髙分子量の状態に転化し 得るエポキシ樹脂および(B)放射エネルギー暴震さ れるとルイス酸触媒を遊離することによつて前記 感受性芳香族ハロニウム塩の両成分から成る硬化 可能な組成物。

発明の詳細な説明

本発明は放射エネルギーへの暴露によつて硬化 させ得るエポキシ樹脂組成物に関するものである。30 る。

エポキシ樹脂は高性能材料を要求する各種の用 途において広く使用されてきた。かかるエポキシ 樹脂の硬化は、一般に、活性アミン含有化合物ま たはカルボン酸無水物を樹脂中へ混入するという 二重包装方式に基づいて達成できる。しかるに、 35 かかる方式は成分の完全な混合物を必要とする上、 硬化時間が数時間にもわたり得る。

他方、単一包装方式によってエポキシ樹脂を硬 化させるために使用し得る別の触媒は、ルイス酸 をアミン錯体(たとえば三フツ化ホウ素ーモノエ チルアミン)の形で使用することに基づいている。 5 加熱によつてルイス酸が遊離されると1~8時間 以内に硬化が起るが、そのためには160℃以上 の温度が要求されることもある。その結果、かか る単一包装型のエポキジ樹脂組成物は精巧な電子 部品のごとく熱に敏感な装置を被覆するためには 10 使用できない。また、沸点の低いエポキシ単量体 も硬化時に蒸発による損失があるから使用できな

2

ところで、シユレンガー(Schlesinger)の米 国特許第3703296号によって示されること 15 く、ある種の感光性芳香族ジアゾニウム塩を使用 してもエポキシ樹脂を硬化させることができる。 光分解を受けた場合、かかる芳香族ジアゾニウム 塩はルイス酸触媒をその場で遊離し得るから、エ ポキシ樹脂の迅速な重合が開始することになる。 このような単一包装型のエポキシ樹脂混合物は 迅速に硬化する組成物を与え得るとは言え、混合 物の貯蔵に際しての暗黒中における硬化を最少に するため安定剤を使用しなければならない。しか るに、かかる対策を講じたにせよ、光が当らなく エポキシ樹脂の硬化を引起し得る有効量の放射線 25 ても混合物のゲル化は起り得る。その上、紫外線 硬化の際には窒素が放出されるため、被膜の欠陥 も生じ得る。更に、一般的に言えば、ジアソニウ ム塩は熱的に不安定であつて無制御分解を起す可 能性があるから、かかる物質の使用は危険でもあ

さて本発明は、式

$$\left[\left(\bigcirc\right)_{2}I\right]^{+}\left[_{BF_{4}}\right]^{-}$$

3

で表わされる化合物のことき放射性感受性の芳香 族ハロニウム塩をエポキシ樹脂中に混入すれば、 放射線によって硬化可能な単一包装型の組成物が 得られるという発見に基づいている。こうして得 られた組成物は、環境温度下における貯蔵中の硬 5 びアクチニド(たとえばTh、Pa、U、Npなど) 化を最少にするための安定剤を必要としないばか りでなく、ジアゾニウム塩を用いた組成物に見ら れる上記のごとき欠点を全て解決するものである。

本発明の硬化可能な組成物を製造するために使 用し得る放射線感受性の芳香族ハロニウム塩の中 10 BiCl₅-- などである。

$$\left[\left(R\right)_{a}\left(R^{1}\right)_{b}X\right]_{c}^{+}\left[MQ_{d}\right]^{-\left(d-e\right)}$$
(1)

で表わされる化合物が包含される。式中、Rは1 15 価の芳香族有機基、R1 は 2価の芳香族有機基、 Xはハロゲン原子たとえばI、Br、Clなど、M は金属または半金属、そしてQはハロゲン原子た とえばCI、F、Br、Iなどである。また、aは 0または2の整数かつbは0または1の整数であ 20 つて、和(a+b)は2またはXの原子価に等し く、cはdーeに等しく、eはMの原子価に等し い2~7の整数であり、そしてdはeよりも大き い8までの整数である。

Rによつて表わされる基は6~20個の炭素原 25 子を有する互いに同一ないし相異なる芳香族炭素 環式または複素環式基であって、それらは C (1~8) アルコキシル基、C (1~8) アルキル・ 基、ニトロ基、塩素原子などから選ばれた1価の 基1~4個で置換されていてもよい。更に詳しく 30 盲えば、Rはフエニル基、クロルフエニル基、ニ トロフエニル基、メトキシフエニル基、ピリジル 基などである。R1 によつて表わされる基は

Fe, Sn, Bi, Al, Ga, In, Ti, Zr, Sc、V、Cr、Mn、Cs、希土類元素すなわち ランタニド(たとえばCd、Pr、Ndなど)およ 並びに半金属たとえばB、P、Asなどである。 $(MQ_d)^{-(d-e)}$ によって表わされる錯陰 イオンはたとえばBF4-、PF6-、A8F6-、 SbF6-, FeCl4--, SnCl6-, SbCl6-,

れる金属または半金属は、遷移金属たとえばSb、

式(1)によつて包括されるハロニウム塩としては、 たとえば、

35 $I + BF_4$ 40

NO₂

が挙げられる。

などのごとき2価の基である。Mによつて表わさ

なお、式(1)のハロニウム塩は公知のものであつ

て、オー・エー・プチチュナ、エム・イー・プデ スヴア等(O.A.Ptitsyna、M.E.Pudecva、 et al.)の論文(Dokl.Acad.Nauk.SSSR、 163, 383, 1965; Dokl, Chem. 163、671、1965)および エフ・マー 5 樹脂およびその製造方法はイー・ピー・プリユツ シャル・ペリンガー、エム・ドレクスラー、イー・ エム・ギンドラー等 (F. Marshall Beringer、 M. Drexler、E. M. Gindler、et al) の論文 (J. Am. Chem. Soc., 75, 2705, 1953)中に記載された手順によつて製造する 10 れている通り、各種の標準的な方法によつてエポ ことができる。

さて本発明に従えば、(A)重合によって一層高分 子量の状態に転化し得るエポキシ樹脂すなわちエ ポキシ単量体、エポキシ初期重合体、オキシラン 含有有機重合体またはそれらの混合物および(B)放 15 3 5 6 7 7 9 7 および 3 6 7 7 9 9 5 号明細書中 射エネルギーに暴露されるとルイス酸触媒を遊離 することによつて前記エポキシ樹脂の硬化を引起 し得る有効量の放射線感受性芳香族ハロニウム塩 の両成分から成る硬化可能な組成物が提供される。

される「エポキシ樹脂」という術語は、1個ない し数個のエポキシ官能基を含有する任意のエポキ シ単量体、二量体などの低重合体、または高重合 体を包括するものである。たとえば、ピスフエノ ールA(4・4'ーイソプロピリデンジフエノール)25 を参照されたい。 とエピクロルヒドリンとの反応または低分子量の フエノールホルムアルデヒド樹脂 (ノポラツク樹 脂)とエピクロルヒドリンとの反応によって得ら れるエポキシ樹脂を単独で使用したり、あるいは 反応性希釈剤としてのエポキシ基含有化合物と共 30 ハロニウム塩と混合すればよい。こうして得られ に使用したりすることができる。また、フエニル グリシジルエーテル、4-ビニルシクロヘキセン ジオキシド、リモネンジオキシド、1・2-シク ロヘキセンオキシド、アクリル酸 グリシジル、メ タクリル酸グリシジル、スチレンオキシド、アリ 35 間で不粘着状態に硬化させることができる。また、 ルグリシジルエーテルなどのごとき希釈剤を粘度 調整剤として添加することもできる。

更に、かかるエポキシ樹脂の範囲はエポキシ末 端基またはエポキシ側基を含有する重合体をも包 共重合成分の 1 つとしてアクリル酸 グリシジルま たはメタクリル酸グリシジルを含有するピニル共 重合体である。上記の触媒によって硬化を起し得 るその他のエポキシ基含有重合体としては、エポ

キシーシロキサン樹脂、エポキシーポリウレタン およびエポキシーポリエステルが挙げられる。か かる重合体はエポキシ官能基を連鎖の末端に有す るのが通例である。なお、エポキシーシロキサン デマンおよびジー・フアンガー(E.P. Plueddemann & G. Fanger)の論文(J. Am. Chem. Soc., 81, $632 \sim 635$, 1959) 中に詳しく記載されている。また、文献中に示さ キン樹脂を変性させることもできる。そのために は、たとえば米国特許第2935488、 3235620, 3369055, 3379653, 3 3 9 8 2 1 1, 3 4 0 3 1 9 9, 3 5 6 3 8 5 0, に記載のごとく、エポキシ樹脂をアミン、カルポ ン酸、チオール、フエノール、アルコールなどと 反応させればよい。本発明の実施に際して使用し 得るエポキシ樹脂の上記以外の実例に関しては、 本発明の硬化可能な組成物の記載に際して使用 20 エンサイクロペデイア・オブ・ポリマー・サイエ ンス・アンド・テクノロジー (Encyclopedib of Polymer Science and Technology)第 6巻(インターサイエンス・パプリツシャーズ社、 ニユーヨーク、1967年)の209~271頁

> 本発明の硬化可能な組成物を製造するためには、 エポキシ樹脂(以後はエポキシ単量体、エポキシ 初期重合体、オキシラン含有有機重合体またはそ れらの混合物を意味するものとする)を有効量の た硬化可能な組成物は25℃で1~10000 センチポイズの粘度を有するワニス状を成し得る が、かかる組成物を常用の手段によつて各種の基 体に塗布すれば、1秒以下ないし10分以上の時 エポキシ樹脂が固体である場合、本発明の硬化可 能な組成物は自由流動性の粉末でもあり得る。

エポキシ樹脂に対するハロニウム塩の混和性に 応じ、ハロニウム塩をニトロメタンやアセトニト 含するように拡張することができる。その実例は 40 リルなどの有機溶剤中に溶解または分散させてか ら混入してもよい。エポキシ樹脂が固体である場 合、混入は乾式混練りまたは溶融混合によつて達 成できる。なお、式

 $(R)_a (R^1)_b X)^+ (Q')^-$

で表わされるハロニウム塩および式

M'(MQ)

で表わされるルイス酸塩を別個または同時に混入 することによつてハロニウム塩をその場で調調す 5 ることも有効であると判明した。上記式中、R、 R1、X、aおよびbは前記に定義された通り、そ LTQ'tLC1-, Br-, F-, I-, HSO_4- , CH₃ SO₄一、NO₅一 などのごとき陰イオンであ る。また、〔MQ〕は前記に定義された通り、そ 10 ーク灯(たとえば数째Hg から約10気圧までの LTM'tha+, K+, Li+, Ca++, Mg^{++} , Fe^{++} , Ni^{++} , Co^{++} , Zn^{++} などのごとき金属陽イオンあるいはアンモニウム 基、ピリジニウム基などのごとき有機陽イオンで ある。M'(MQ)の実例としては、NaBF4、 KAsFe、NaSbFeおよびKPFeが挙げられる。

経験によれば、活性化を受ける以前のハロニウ ム塩が実質的に不活性である限り、エポキシ樹脂 に対するハロニウム塩の割合は広範囲に変わり得 ることが判明した。たとえば、硬化可能な組成物 20 450Wランプのごとき中圧水銀アーク灯が挙げ の全重量を基礎として0.1~15(重量)%のハ ロニウム塩を使用した場合、有効な結果が達成さ れる。とは言え、エポキシ樹脂の性質、放射線の 強度、所望の硬化時間などの因子に応じ、それ以

本発明の硬化可能な組成物は、エポキシ樹脂 100部当り100部までの量ならば、無機充塡 剤、染料、顔料、増量剤、粘度調整剤、加工助剤、 紫外線遮断剤などのごとき不活性成分をも含有し ゴム、プラスチツク、成形品やフイルム、紙、木 材、ガラス布、コンクリート、セラミツクなどの どとき基体に塗布することができる。

本発明の硬化可能な組成物が使用できる用途と しては、たとえば、保護用、装飾用および絶縁用 35 塗料、注封材料、印刷インキ、シーラント、接着 剤、フオトレジスト、電線絶縁物、織物被覆、印 刷用版面などが挙げられる。

本発明の硬化可能な組成物の硬化を達成するた めには、ハロニウム塩を活性化してルイス酸触媒 40 実施例 1 を遊離させればよい。ハロニウム塩の活性化は組 成物を150~250℃の範囲内の温度に加熱す ることによつて達成できる。とは言え、組成物を 電子ピームや紫外線のごとき放射エネルギーに暴

露することによつて硬化を達成する方が好ましい。 電子ピームによる硬化は約100~1000KVの 加速電圧の下で実施できる。しかしながら、 1849~4000 Åの波長および少なくとも 5000~80000μW/cdの強度を有する紫 外線の照射によって組成物を硬化させる方が好ま しい。かかる紫外線を発生させるために使用され る光源は、1~50個の紫外線ランプすなわちキ セノン放電灯、金属ハロゲン化物放電灯、金属ア 動作圧力を有する低圧、中圧および高圧水銀アー ク灯)などから成り得る。かかるランプは約 1849~4000 Å好ましくは2400~ 4000 Åの波長の光を透過し得る管球を有して 15 いなければならないが、その管球は石英たとえば スペクトロシル (Spectrocil)、パイレツクス (Pyrex)などから成り得る。紫外線を得るため に使用し得る典型的なランプとしては、たとえば、 GEH3T 7ランプやハノヴイア (Hanovia) られる。また、各種ランプの併用によつて硬化を 実施してもよく、それらのランプの一部ないし全 部を不活性雰囲気中で動作させることも可能であ る。紫外線ランプを使用した場合、基体上の放射 上または それ 以 下の量を使用することもできる。25 線束が少なくとも 0.0 1 ワツト/平方インチであ れば、エポキシ樹脂を1~20秒以内に硬化させ ることができる。その結果、たとえば、100~ 600フイート/分の速度で巻取られるエポキシ 被覆帯鋼の硬化を連続的に実施することも可能で 得る。また、本発明の硬化可能な組成物は金属、 30 ある。かかる帯鋼を所定の幅に切断すれば、変圧 器用の成層鉄心などとして使用できる。更にまた、 熱と光との併用によつて組成物を硬化させてもよ い。かかる併用は全硬化時間を短縮するのに役立 ち得る。

> 当業者が本発明を一層良く実施し得るよう、以 下に実施例が示される。これらの実施例は本発明 の実施を例証するためのものであつて、本発明の 範囲を制限するものではない。なお、実施例中に おいては重量部が使用される。

無水酢酸 1 0 0 ml およびペンセン 9 0 ml の中に ヨー化カリウム1008を懸濁させた懸濁液に無 水酢酸約100mlと濃硫酸70mlとの冷却溶液が 添加された。添加中、混合物は攪拌されかつ5℃

以下に維持された。添加の完了後、かかる反応混 合物は室温に戻され、それから48時間にわたつ て攪拌された。次いで、400配の蒸留水が添加 された。反応混合物の水相をジエチルエーテルお により、未反応の有機物質が除去された。その後、 反応混合物の水相に塩化アンモニウムを添加した ところ、淡黄色の結晶性生成物が生成した。この ようにして、180~185℃の融点を有する塩 化ジフエニルヨードニウムが48%の収率で得ら 10 ニルヨードニウムを用いて芳香族ハロニウム塩が れた。なお、純粋な塩は228~229℃の融点 を有していた。

調製したばかりの湿つたAg2O2O分、水10 mlおよび塩化ジフエニルヨードニウム 3 1.6 **分**の 混合物がスラリー状に磨砕された。かかる湿性混 15 ルヨートニウムが74%の収率で得られた。 合物を沪過しかつ水洗したところ、360 配の沪 液が得られた。次いで、その大部分が凍結してし まうまで沪液が冷却された。そこへ-15℃に冷 却された25元の45~50%HBF4がゆつくり と添加された。かかる冷溶液が攪拌され、そして 20 満足すべきものであつた。 室温に戻された。分離した白色の結晶性固体が沪 別回収された。かかる固体を60℃で一晩にわた り真空乾燥したところ、136℃の融点を有する テトラフルオロホウ酸ジフエニルョードニウムが 60%の収率で得られた。

テトラフルオロホウ酸ジフエニルヨードニウム 0.05部を少量のアセトニトリルに溶解し、それ からこうして得られた溶液を5部の4ーピニルシ クロヘキセンジオキシド中に混入することにより、 硬化可能な組成物が調製された。

こうして得られた硬化可能な組成物の粘度は、 最初、25℃で約6センチポイズであることが判 明した。その値は通常の室内照明下で数ケ月にわ たり放置した後にも実質的に変化しなかつた。

0.1ミルの被膜として塗布された。処理後の帯鋼 表面を2インチ離れたGEH3T7ランプからの 紫外線に15秒間だけ暴露したところ、透明な不 粘着性被膜が形成された。かかる被膜には気泡や その他の欠陥が全く見られなかつた。

次に、1970年版ASTM規格年鑑第17分 冊(11月)の322頁に示されたIFT試験す なわちASTM D971-50 「水に対する油 の界面張力」に従って被膜の加水分解安定性を測 *I 0*

定するため、上記のごとくにして処理された帯鋼 が10℃炭化水素油中に120℃で48時間にわ たり浸漬された。最初、油の界面張力示度は約 39.0ダイン/㎝であつた。試験後、油は38ダ よび石油エーテルで3回にわたつて抽出すること 5 イン/㎝の界面張力を示した。なお、かかる試験 に合格するためには少なくとも30ダイン/cmの 示度が要求される。

実施例 2

実施例1の場合と同じ手順に従い、塩化ジフエ 調製された。ただしこの場合には、テトラフルオ ロホウ酸の代りに25㎖の60%ヘキサフルオロ リン酸が使用された。その結果、139~141 τの融点を有するヘキサフルオロリン酸ジフエニ

実施例1の場合と同じ手順に従って硬化可能な 組成物が調製された。通常の大気条件下で長期間 にわたり放置した際の粘度変化に耐え得るという 点では同等の結果が得られた。また、IFT値も

実施例 3

4ーピニルシクロヘキセンジオキシドとノボラ ツクーエポキシ樹脂との40:60溶液を用意し、 そして少量のニトロメタンに溶解された2(重量) 25 %のテトラフルオロホウ酸ジフエニルヨードニウ ムを添加することにより、硬化可能な組成物が調 製された。

かかる硬化可能な組成物がガラス板上に塗布さ れた。次いで、マスクの使用によつて処理済みの 30 ガラス板が被覆された。1.5 分間にわたつて GEH3T7ランプで照射した後、ガラス板をイ ソプロパノールで洗浄したところ、照射を受けなり かつた部分の組成物が完全に除去されてマスクの 陰画像が形成された。基体として鋼板を使用しな かかる硬化可能な組成物の一部が帯鋼上に厚さ 35 がら同じ操作を繰返せば、印刷用版面の製作にと つて有用な製品が得られる。

実施例 4

4. -ピニルシクロヘキセンジオキシドおよび約 3(重量)%のハロニウム塩を使用しながら、実 40 施例1の場合と同じ手順に従って各種の硬化可能 な組成物が調製された。かかる硬化可能な組成物 をガラス板上に塗布し、それから4インチ離れた GEH3T1ランプの下で硬化させたところ、種 種の硬化時間が見られた。下記の表には、使用さ

11

12

示されている。 されたハロニウム塩、その融点および硬化時間が

	ハ ロ ニ ウ ム 塩			硬化時間 *
	陽 イ オ ン	陰イオン	(ゴ)点 禼	(分)
ı	(O)— I +—(O)	BF ₄	1 3 6	0. 5
11		PF ₆ —	1 3 8 ~ 1 4 1	· 0. 5
П	(O)-1+-(O)	SbF ₆	57~58(不純)	0. 5
IV	(○)-I+-(○)-OCH³	BF ₄ -	96~100	1
٧	сн3————————————————————————————————————	BF ₄ -	95~100	0. 5
Ā	(O)— I + —(O) NO2	BF ₄ -	133~135	1 .

(*) 3%のハロニウム塩を含有する厚さ2ミルの被膜が4インチ離れた GET3T7ランプの下で硬化するのに要した時間。

実施例 5

リモネンジオキシド10%に塩化ジフエニルヨ 35 実施例 6 ートニウム 0.3 2 8 およびヘキサフルオロヒ素酸 ナトリウム 0.21 8が添加された。かかる混合物 を50℃で20分間にわたり加熱することによつ て複分解が達成された。塩を沈殿させた後、透明 れたエポキシ化合物が帯鋼上に厚さ2ミルの被膜 として塗布され、それから前回と同様にして紫外 線に暴露された。30秒で硬化が起った。その結 果、帯鋼に対して良好な付着力を有する強靱な被

膜が得られた。

テトラフルオロホウ酸ジフエニルヨードニウム 3部が微粉状に磨砕され、それからライヒホルド (Reichhold)社製のエポトウーフ(Epotuf) 37-384粉末塗装用樹脂97部と共に30分 な上層液が吸引された。こうして感光性を与えら 40 間にわたつて混転された。次いで、かかる粉末混 合物をGEMA177型スプレーガンの使用によ り3インチ×5インチの剱板試料上に静電吹付け したところ、厚さ2ミルの被膜が形成された。そ の後、試料を短時間だけ150℃に加熱すること

によって粉末が融合させられ、それからまだ熱い 内に3インチ離れたGEH3T1ランプで照射さ れた。その結果、30秒で硬化試料が得られた。 実施例 7

ウム 3 部が 3・4 ーエポキシシクロヘキサンカル ポン酸(3・4ーエポキシシクロヘキシル)メチ ル97部に添加された。かかるエポキシ樹脂が1 インチのガラス織物テープに含浸させられた。

かかるテープを直径 4 インチのドラム上に 2回 10 巻き付けた後、4インチ離れたGEH3T7ラン プの下で2分間にわたりドラムを回転させたとこ ろ、テープは硬化して剛性のガラスパントとなつ た。こうして得られたパンドは電動機や発電機に おける結束パンドとして使用できる。

また、上記のエポキシ樹脂がガラス布に含浸さ せられた。6インチ×6インチのガラス布2枚が 互いに重ね合わされ、そして各面1分間ずつ硬化 させられた。こうして得られた剛性の複合物は回 路板として有用である。

更にまた、上記のエポキシ樹脂がガラス粗糸に 含浸させられた。処理済みのガラス粗糸が直径3 インチのドラム上に約5ミルの厚さで巻き付けら れた。次いで、かかるドラムが3インチ離れた GEH3T7ランプの下で5分間にわたり回転さ 25 ヘキサフルオロヒ素酸ジフエニルヨードニウム せられた。なお、ランプの強度を測定したところ、 約200ワツト/平方インチであつた。その後、 巻線をドラムから分離したところ、それは剛性で あつて完全に硬化していた。かかる硬化巻線の典 実施例 8

グリシジルアリルエーテル14.58(0.25モ ル)、tープチルカテコール10m/および塩化白 .金酸のオクチルアルコール溶液3滴から成る混合 物が調製された。かかる反応混合物が水浴中で 50℃に加熱され、それから0.89(重量)%の Si -H 基を含有するジメチルポリシロキサン樹 脂13.08が滴下漏斗を通して滴下された。直ち に発熱反応が起つて温度が 6.5 ℃に上昇した。反 な樹脂が得られた。

少量の塩化メチレンに溶解されたテトラフルオ ロホウ酸 4 ーメトキシジフエニルヨードニウム 3 部が上記のシリコーンーエポキシ樹脂97部に添 14

加された。こうして感光性を与えられた樹脂が鋼 板上に厚さ2ミルの被膜として塗布され、そして 6 インチ 離れたGET3T1ランプからの紫 外線に暴露された。被膜は10~15秒以内に不 テトラフルオロホウ酸ジーロートリルヨードニ 5 粘着性となつた。チキソトロピーを示す混合物を 得るため、少量のシリカが上記の感光性樹脂に添 加され、それから同様にして硬化させられた。

> その結果、強靱なゴム状の被膜が得られた。 実施例 9

テトラフルオロホウ酸 4 - メトキシジフエニル ヨードニウム 3部を 4 -ビニルシクロヘキセンジ オキシド20部に溶解した溶液が、8500の分 子量および5(重量)%のアクリル酸グリシジル 含量を有するメタクリル酸グリシジルーメタクリ 15 ル酸メチル共重合体80部に添加された。かかる 混合物がガラス瓶内に充塡され、それからポール ミル上で一晩にわたつて転がされた。こうして得 られた粘稠な溶液がガラス板上に厚さ2ミルの被 膜としてナイフ塗布された。かかるガラス板を 6 20 インチ離れたGEH3T7ランプで照射したとこ ろ、10秒で透明な硬い被膜が形成された。この被 膜は高度に架橋しているため、通常の溶剤には全 て不溶であつた。

実施例 10

3部が塩化メチレン 6.7部に溶解され、次いでか かる溶液がアクリル酸グリシジル97部に添加さ れた。こうして得られた高流動性の混合物3部が アルミニウムカツプ内に充塡され、それから水フ 型的な用途としては導線用の巻枠が挙げられる。 30 イルターを介してGEH3T7ランプからの紫外 線に暴露された。硬化時間は15秒であつた。硬 化後の分析によれば、重合体への転化率は95% 以上であつた。その結果、光沢のある硬質樹脂が 得られた。

35 実施例 11

4ーピニルシクロヘキセンジオキシドと3・4 ーエポキシシクロヘキサンカルポン酸(3・4-エポキシシクロヘキシル)メチルとの等量混合物 が調製された。かかる混合物にテトラフルオロホ 応はこの温度において円滑に進行し、そして透明 40 ウ酸ジフエニルヨードニウム 4 部が添加された。 こうして感光性を与えられた樹脂の一部が、引落 しナイフの使用により、レキサン (Lexan)ポリ カーポネート薄板上に厚さ0.5ミルの被膜として **塗布された。かかる被膜を実施例3の場合と同様** 15

にして20秒間にわたり硬化させたところ、透明 な硬質被膜が形成された。この被膜は基体に対し て耐擦傷性および耐溶剤性を付与するのに役立つ た。

実施例 12

ピスフエノール A ジグリシジルエーテル 5 Q 部 と3・4ーエポキシシクロヘキサンカルポン酸 (3・4-エポキシシクロヘキシル)メチル50 部との混合物が均質になるまで攪拌され、少量の 塩化メチレンに溶解されたヘキサフルオロアンチ 10 時間は全部で1分であつた。その結果、ガラス板 モル酸ジフエニルヨードニウム3部が添加され、 次いでかかる溶液が十分に混合した。こうして感 光性を与えられた樹脂の一部が 0.2 ミルの延伸捧 の使用によつて鰯板上に塗布された。かかる鰯板 が6インチ離れたGEH3T7ランプで10秒間 15 にわたり照射された。完全に硬化した光沢のある 硬質被膜は鋼板に対して優れた付着力を有してい て、アセトンでこすつても取れなかつた。

実施例 13

172~178のエポキシ当量を有するノポラツ クーエポキシ樹脂 4 0 部およびn ーデシルグリシ ジルエーテル10部が十分に混合された。かかる 混合物100部にヘキサフルオロリン酸ジフエニ 溶解するまで攪拌された。この混合物を3インチ ×6インチのパネル上に塗布し、それから3イン チ離れた450W中圧水銀アーク灯で照射したと ころ、光沢のある乾燥被膜が3秒で得られた。か またアセトンでこすつても取れなかつた。

実施例 14

リモネンジオキシド408と210~240の エポキシ当量を有する固体の多官能芳香族グリシ ジルエーテル108との混合物にテトラフルオロ 35 ホウ酸ジーpートリルヨードニウム18が添加さ れた。かかる混合物を50℃で1時間にわたり攪 拌したところ、均質な溶液が得られた。この溶液 を 0.5 ミルの延伸捧の使用によつてガラス板上に 塗布し、それから3インチ離れたGEH3T7ラ 40 である。当業者にとつてはまた、重合体主鎖の一 ンプ(強度200ワツト/平方インチ)で5秒間 だけ照射したところ、付着力のある硬質被膜が形 成された。

実施例 15

16

4 ーピニルシクロヘキセンジオキシド2部に溶 解されたテトラフルオロホウ酸pーメトキシジフ エニルヨードニウム 0.2部がエポキシ化プタジエ ン樹脂10部に添加された。混合後、かかる混合 5 物が厚さ1/16インチのガラス板上に厚さ1ミ ルの被膜として塗布された。このガラス板上にも 51枚のガラス板を重ね合わせた後、かかる集合 体が3インチ離れたGEH3T7ランプ(強度 200ワツト/平方インチ)に暴露された。暴露 は永久的に接着された。こうして得られたガラス 積層板は自動車用の破砕防止型風防ガラスとして ・使用できる。

実施例 16

172~178のエポキシ当量を有する67 (重量)%のノボラックーエポキシ樹脂、33 (重量)%の4-ピニルシクロヘキセンジオキシ ド、0.5 (重量)%の表面活性剤および1 (重量) %のヘキサフルオロヒ素酸ジフエニルヨードニウ 4-ビニルシクロヘキセンジオキシド50部、 20 ムから成る混合物が調製された。かかる混合物が 3インチ×6インチの鋼板上に厚さ0.1ミルの被 膜として逸布された。処理済みの鋼板が4インチ 雌れたGEH3T7ランプで20秒間にわたり照 射された。こうして得られたパネルの一部が室温 ルョードニウム1部が添加され、それから触媒が25下で5時間にわたつて塩化メチレン中に浸漬され た一方、別の一部が4時間にわたつてアセトン中 に浸漬された。いずれの場合にも、これらの溶剤 によつて被膜が攻撃を受けた形跡は見られなかつ た。かかるパネルを160℃で1時間にわたつて かる被膜は4時間にわたる沸騰水の攻撃に耐え、 30 焼付けした後、5%KOH 沸騰溶液中で30分間 にわたる試験および沸騰蒸留水中で4時間にわた る試験が別個に行なわれた。これらの試験後にも 被膜は無傷であつて、劣化の徴候は見られなかつ

> 以上の実施例は本発明の範囲内に包含される極 めて多数の硬化可能な組成物およびそれらの用途 中のほんの一部に限られているけれど、本発明が 遙かに広範囲の硬化可能な組成物およびそれらの 用途を包含するものであることは了解されるはず 部あるいは側鎖としてハロニウム官能基を有する ハロニウム重合体が本発明の硬化可能な組成物中 において使用し得ることも自明であろう。

次に、本発明の実施態様を列挙すれば下記の通

りである。

- 1. 前記芳香族ハロニウム塩がジフエニルヨード ニウム塩である、前記特許請求の範囲記載の組 成物。
- 前記ジフエニルヨードニウム塩の錯陰イオン 5 がテトラフルオロホウ酸イオンである、前記第 1項記載の組成物。
- 3. 前記ジフエニルョードニウム塩がヘキサフル オロリン酸ジフエニルョードニウムである、前 記第1項記載の組成物。
- 前記シフエニルョードニウム塩の錯陰イオン がヘキサフルオロアンチモン酸イオンである、 前記第1項記載の組成物。
- 前記ジフエニルョードニウム塩の錯陰イオンがヘキサフルオロヒ素酸イオンである、前記第 15 1 項記載の組成物。
- 6. 前記芳香族ハロニウム塩がその場で調製される、前記特許請求の範囲記載の組成物。
- 7. ルイス酸触媒源として芳香族ハロニウム塩の 混合物が使用される、前記特許請求の範囲記載 20 の組成物。
- 8. 室温下で流動体の状態にある、前記特許請求 の範囲記載の組成物。
- 9. 自由流動性粉末の状態にある、前記特許請求 の範囲記載の組成物。
- 10. 前記混合物が硬化に先立つて基体に塗布される、後記第19項記載の方法。
- 11. 前記エポキシ樹脂の硬化が紫外線によって達成される、前記第10項記載の方法。
- 12. 前記エポキシ樹脂の硬化が電子ピームによつ 30 て達成される、前記第 1 0 項記載の方法。
- 13. 硬化後の前記エポキシ樹脂が引続いて熱処理を施される、後配第19項記載の方法。
- 14. 前記混合物が有機溶剤の使用によって基体に 塗布される、前記第10項記載の方法。
- 15. 写真像を形成させるためにマスクが使用される、前記第10項記載の方法。
- 16. 前記特許請求の範囲記載の組成物で処理された基体から成る製品。
- 17. ガラス繊維複数合を成す、前記第 1 6 項記載 40 の製品。

18

- 18. 特許請求の範囲記載の組成物を用いた印刷インキ。
- 19. (I)(A)エポキシ樹脂および(B)放射エネルギーに 暴露されるとルイス酸触媒を遊離することによ つて前記エポキシ樹脂の硬化を引起し得る有効 量の放射線感受性芳香族ハロニウム塩の両成分 からなる混合物を調製し、次いで(2)前記混合物 を放射エネルギーに暴露して前記エポキシ樹脂 の硬化を達成することを特徴とする、エポキシ 樹脂の陽イオン重合方法。

20. 式

$$Y^+(MF_6)^-$$

(式中、MはP、As 及びSbから選ばれた元素、 Yは

[(R)a(R¹)bQ] ± (R)c(R²)d(R³)eX] ± 及び

$$\left[(R)_{f} (R^{4})_{g} (R^{5})_{h} Z \right] \pm$$

から選ばれた陽イオン、Rは1価の芳香族有機 基、R1は2価の芳香族有機基、R2はアルキル、 シクロアルキル及び置換アルキルから選ばれた 1 価の有機脂肪族基、R³ は複素環式又は縮合 環式構造を形成する脂肪族基及び芳香族基から 選ばれた多価有機基、R4 はアルキル、アルコ キシ、シクロアルキル及びこれ等の置換誘導体 から選ばれた1価の有機脂肪族基、R⁵ はZと 芳香族複素環式又は縮合環式又は縮合環式構造 を形成する多価有機基、QはI、Br、C1等の ハロゲン基、Xは硫黄、セレン及びテルから選 ばれたVIa属元素、ZはN、P、As、Sb及 びBiから選ばれたVa金属元素、aは0または 2の整数、bは0又は1の整数、和(a+b) は2又はQの原子価に等しい、cは0又は3の 整数、dは0~2の整数、eは0又は1の整数、 和 (c + d + e) は 3 又は X の 原子価 に 等し い 数、fは0~4の整数、gは0~2の整数、h は0~2の整数、そして和(f+g+h)は4 又は Z の原子価に等しい数である)で表わされ る光重合開始剤。

25